

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-53519
(P2000-53519A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 K 6/08		A 6 1 K 6/08	H 4 C 0 8 9
6/00		6/00	A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平10-222521	(71)出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日	平成10年8月6日(1998.8.6)	(72)発明者	姫野 雅孝 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	風間 秀樹 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		Fターム(参考)	4C089 AA06 AA09 BA04 BA05 BA06 BA13 BA14 BC12 BC13 BD01 BD02 BD03 BD04 CA09 CA10

(54)【発明の名称】 光硬化性歯科用修復材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 操作性が良好で、硬化したときの機械的強度が特に高く、しかも表面滑沢性も良好な光硬化性歯科用修復材を提供する。

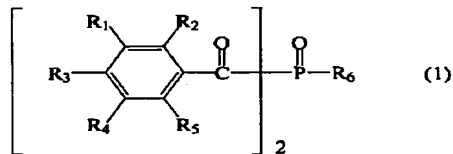
【解決手段】 重合性単量体〔I〕100重量部、光重合開始剤〔II〕0.01~5重量部、並びに平均粒子径1~9 μ mでかつ粒子径10 μ m以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(A)、平均粒子径が0.1を超え5 μ m以下である略球状無機粒子(B)、及び平均粒子径が0.01~0.1 μ mの無機微粒子(C)を一定割合で含むフィラー〔III〕300~1900重量部を含有してなる光硬化性歯科用修復材料において、光重合開始剤としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド等の特定のビスアシルスルフィンオキシドを使用する光硬化性歯科用修復材。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単体〔I〕100重量部、光重合開始剤〔II〕0.01～5重量部、並びに平均粒子径1～9 μm でかつ粒子径10 μm 以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(A)、平均粒子径が0.1を越え5 μm 以下である略球状無機粒子(B)、及び平均粒子径が0.01～0.1 μm である無機微粒子(C)を含むフィラーであって、当該フィラーに於ける前記不定形無機粒子(A)、前記略球状無機粒子(B)、及び前記無機微粒子(C)の配合割合が、前記略球状無機粒子(B)及び前記無機微粒子(C)の合計重量に対する各粒子の重量比で表して、それぞれ0.3～3、0.5～0.99、及び0.01～0.5であるフィラー〔II.1〕300～1900重量部を含有する光硬化性歯科用修復材料において、光重合開始剤〔II〕が下記一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、 R_6 はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。)で示されるビスアシルホスフィンオキサイドであることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料。

【請求項2】 フィラー〔III〕における、細孔径0.08 μm 以上の強凝集細孔の容積が0.1(cc/g-フィラー)以下である請求項1記載の光硬化性歯科用修復材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンボジットレジン、硬質レジン、インレー、アンレー、クラウン等、に使用される光硬化性歯科用修復材料に関する。

【0002】

【従来の技術】光硬化性歯科用修復材料とは、重合性単体、光重合開始剤、及びフィラーを主成分とする光硬化性の複合材料であり、天然歯牙色と同等の色調を付与できることや操作が容易なことから、治療した歯牙を修復するための材料として多用され、近年は、高い咬合圧

がかかる臼歯部等の修復にも使用されるようになった。

【0003】しかしながら、当該修復材料は天然歯牙と比較して機械的強度が低く、例えば、インレー、アンレー、クラウン等の歯冠用材料を上記光硬化性歯科用修復材料で作成して歯牙の修復を行った場合、咬合圧が高い場合には、これら歯冠材料の破折が起こることがあった。

【0004】すなわち、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復においては、修復後の色調変化が少なく、表面滑沢性に優れると言った審美性に係わる物性が優れていることはもちろんのこと、咬合圧に耐え得るような特に高い機械的強度が要求されている。

【0005】従来、審美性及び強度の点で優れる光硬化性歯科用修復材料として、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物を高充填で配合した光硬化性歯科用修復材料が知られている。例えば、特開平8-12305号公報には、平均粒子径が0.1 μm より大きく1 μm 以下の範囲にある略球状無機酸化物粒子60～99重量%と、平均粒子径が0.1 μm 以下の範囲にある無機酸化物微粒子40～1重量%とを高分散で混合してなるフィラーを用いた光硬化性歯科用複合修復材料が、機械的強度、表面滑沢性、対歯面非摩損性に優れることが記載されている。

【0006】確かに、上記光硬化性歯科用複合修復材料は、審美性、強度とも優れており、例えば前歯部の修復等においては十分な物性を有していると言える。しかしながら、該光硬化性歯科用複合修復材料は、高い咬合圧がかかる臼歯部等の修復に使用する場合には、その機械的強度は必ずしも満足のゆくものでは無かった。例えば、その硬化体の曲げ強度は200MPa以上と高い値を示すが、本発明者等が確認したところによると、修復材料の破折に関する重要な物性値である破壊靱性値(K_{1c})は2.3MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、臼歯部等の修復用としては満足に行く値ではなかった。

【0007】ところで、臼歯部の修復においては、前歯部の修復ほど高度の審美性が要求されることはなく、例えば表面滑沢性等が上記光硬化性歯科用複合修復材料より若干劣っても、強度が優れるものであれば十分に使用可能である。また、修復を2種類の光硬化性歯科用複合修復材料を用いて行い表面に露出する部分については上記の審美性に優れる光硬化性歯科用複合修復材料を用い、内部については審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料を使用するということも考えられる。

【0008】そして、このような、審美性より機械的強度を優先させた光硬化性歯科用複合修復材料としては、フィラーとして特定の粒子径を有する不定形無機粒子と、比較的大きな平均粒子径を有する無機の球状フィラーと微粉状無機フィラーの混合物からなるフィラーを使用し、該フィラーを高充填で配合したものが知られてい

る。具体的には、特開平10-130116号公報に、フィラーとして、平均粒子径が0.1を越え5 μ m以下である略球状無機粒子(B)50~99重量%、平均粒子径が0.01~0.1 μ mである無機微粒子(C)50~1重量%を混合し、さらに平均粒子径1~9 μ mでかつ粒子径10 μ m以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(A)を、上記略球状無機粒子(B)と無機粒子(C)との合計重量に対する重量比{(A)/{(B)+(C)}}で0.3~3の割合で高分散で混合してなるフィラーを用いた光硬化性歯科用修復材料が開示されている。該光硬化性歯科用修復材料(以下、単に「従来修復材」ともいう。)を用いた硬化体は、特開平8-12305号公報に開示されている前記光硬化性歯科用修復材料を用いた硬化体に比べて表面滑沢性は若干劣るものの、臼歯部の修復としては実用的に十分な表面滑沢性を有しており、その曲げ強度、及び破壊靱性値は、例えば、それぞれ278MPa、及び3.2MPa \cdot m^{1/2}と非常に優れたものである。

【0009】しかしながら、上記従来修復材には、充填や築盛等の操作をしている間にペーストの粘度が上昇してしまい、操作が困難になってしまうという問題があることが分かった。

【0010】この操作性の問題は、従来修復材に光重合開始剤として一般的に使用されているカンファーキノン、及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等の第3級アミン化合物(還元剤)の組み合わせが、口腔内を照らすデンタルライトあるいは蛍光灯のような室内灯の光(これらの光を以後、「環境光」と呼ぶ)に感応してしまい硬化が開始するためと考えられ、光重合開始剤の添加量を減らしたり重合禁止剤を添加したりすることによって回避できると考えられる。

【0011】しかしながら、この様な回避方法を適用した場合には、光照射器を用いて光(以下、硬化目的で照射する光を照射光ともいう。)を照射して硬化させても充分な硬化が起こらずに強度が却って低下したり、硬化体の表面近傍に未重合モノマーが残ってしまう。特に、硬化体表面付近に存在する未重合モノマーの量(以下、表面未重合量ともいう。)が多い場合には、硬化体表面を研磨したときに研磨の不均一を誘発し、表面滑沢性が低下してしまうという新たな問題が起こることが分かった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来修復材に於いて、その良好な機械的強度及び表面滑沢性を保持したまま、環境光に対する安定性を改良することを目的とする。

【0013】

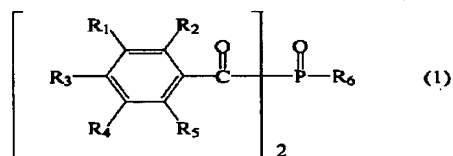
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく光重合開始剤の種類について鋭意研究した結果、前記カンファーキノン系光重合開始剤に代えて特定

のビスアシルホスフィンオキサイド誘導体を用いた場合には、環境光に対する安定性を高めるためにその使用量を少なくしても機械的強度が殆ど低下せず、しかも表面未重合量を低く抑えることが出来ることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0014】即ち、本発明は、重合性単量体〔I〕100重量部、光重合開始剤〔II〕0.01~5重量部、並びに平均粒子径1~9 μ mでかつ粒子径10 μ m以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(A)(以下、単に「不定形フィラーA」ともいう。)、平均粒子径が0.1を越え5 μ m以下である略球状無機粒子(B)(以下、単に「球状フィラーB」ともいう。)、及び平均粒子径が0.01~0.1 μ mである無機微粒子(C)(以下、単に「微細フィラーC」ともいう。)を含むフィラーであって、当該フィラーに於ける前記不定形無機粒子(A)、前記略球状無機粒子(B)、及び前記無機微粒子(C)の配合割合が、前記略球状無機粒子(B)及び前記無機微粒子(C)の合計重量に対する各粒子の重量比で表して、それぞれ0.3~3、0.5~0.99、及び0.01~0.5であるフィラー〔II〕300~1900重量部を含有してなる光硬化性歯科用修復材料において、光重合開始剤〔II〕が下記一般式(1)

【0015】

【化2】



【0016】(式中、R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、R₆はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、当該置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。)で示されるビスアシルホスフィンオキサイドであることを特徴とする光硬化性歯科用修復材料である。

【0017】なお、上記ビスアシルホスフィンオキサイドを光重合開始剤として使用した光硬化性歯科用材料の強度の高いことは公知であるが(米国特許第4,792,632号)、該ビスアシルホスフィンオキサイドを前記従来修復材に適用した場合に環境光に対する安定性が向上し、硬化体の機械的強度特に破壊靱性値と曲げ強度が極めて高く、しかも表面未重合量が低くなること

は、本発明によって初めて明らかになったことである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の光硬化性歯科用修復材料は、重合性単量体、フィラー、及び光重合開始剤を含んで成る。ここで、フィラーの種類、配合量、及び光重合開始剤の配合量は、前記の従来修復材と同じである。即ち、フィラーとしては、前記不定形フィラーA、前記球状フィラーBおよび微細フィラーCとが特定の配合割合で配合された混合フィラー〔III〕が使用され、該フィラー〔III〕及び光重合開始剤の配合量は、重合性単量体100重量部に対してそれぞれ300~1900重量部及び0.01~5重量部である。基本的に上記のような組成を有することにより、本発明の光重合性歯科用修復材料は、硬化後の機械的強度が特に高く、表面滑沢性も優れたものとなる。

【0019】

ここで、上記重合性単量体（モノマー）〔I〕としては、一般的な光硬化性歯科用修復材料で使用可能な従来公知の重合性単量体が何ら制限無く使用できる。好適に使用できる重合性単量体としてはアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有する重合可能なモノマーが挙げられ、この様な重合性単量体の具体例としては下記〔I-1〕~〔I-4〕に示される各モノマーが挙げられる。

【0020】〔I-1〕 単官能性ビニルモノマー
メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；あるいはアクリル酸、メタクリル酸、p-メタクリロイルオキシ安息香酸、N-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N-フェニルグリシン、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、及びその無水物、6-メタクリロイルオキシヘキサメチレンマロン酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデカメチレンジハイドロジェンフォスフェート、2-ヒドロキシエチルハイドロジェンフェニルフォスフォネート等。

【0021】

〔I-2〕 二官能性ビニルモノマー
(i) 芳香族化合物系のもの
2, 2-ビス（メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシボリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオ

キシペンタエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2（4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル）-2（4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート、あるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの様な芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

【0022】

(ii) 脂肪族化合物系のもの
エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）の様なジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト；無水アクリル酸、無水メタクリル酸、1, 2-ビス（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）エチル、ジ（2-メタクリロイルオキシプロピル）フォスフェート等。

【0023】〔I-3〕 三官能性ビニルモノマー
トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

【0024】〔I-4〕 四官能性ビニルモノマー
ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物とグリシドールジメタクリレートとの付加から得られるジアダクト等。

【0025】これらの重合性単量体は単独で用いることもあるが、2種類以上を混合して使用することもできる。本発明の光硬化性歯科用修復材料で使用するフィラー〔III〕は、平均粒子径 $1\sim 9\mu\text{m}$ でかつ粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が3重量%以下の不定形無機粒子(不定形フィラーA)、平均粒子径が 0.1 を越え $5\mu\text{m}$ 以下である略球状の無機酸化物(球状フィラーB)、および平均粒子径が $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ である無機酸化物の微粒子(微細フィラーC)とからなる。

【0026】不定形フィラーAは、平均粒子径が $1\sim 9\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5\sim 5\mu\text{m}$ でかつ粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が3重量%以下、好ましくは1重量%以下の不定形無機粒子であれば公知のものが特に制限なく使用される。不定形フィラーAの平均粒子径が $1\sim 9\mu\text{m}$ の範囲を外れると、高い機械的強度を有する硬化体を得る事ができない。さらに、不定形フィラーAの平均粒子径が $9\mu\text{m}$ を越える場合には、硬化体の表面滑沢性が低下する。また、粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が3重量%を越える場合は、粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が破壊の開始点となるためと考えられるが、機械的強度が低いものとなる。ここで、平均粒子径とは平均体積粒子径を意味する(この点は、球状フィラーB、及び微細フィラーCについても同様である)。

【0027】不定形フィラーAは、上記条件を満足するものであればその材質(成分)は特に限定されないが、水に対して不溶である無機物が特に制限なく使用される。具体的には、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、重金属(例えばバリウム、ストロンチウム、ジルコニウム)を含むガラス、アルミノシリケート、フルオロアルミノシリケート、ガラスセラミックス、シリカや、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア、シリカ・アルミナ等の複合無機酸化物等が好適である。

【0028】なお、不定形フィラーAは、平均粒子径が上記範囲にある限り必ずしも単一のフィラーからなるものである必要はなく、平均粒子径や材質(成分)の異なる2つあるいはそれ以上の混合フィラーであってもよい。

【0029】球状フィラーBは、平均粒子径が 0.1 を越え $5\mu\text{m}$ 以下である略球状無機粒子であれば公知のも

のが特に制限なく使用可能である。ここで略球状とは、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均斉度が 0.6 以上であることを意味する。フィラーBの平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のときは、本発明の光硬化性歯科用修復材料中の無機充填材の充填率が低下し、機械的強度が低いものとなる。また、 $5\mu\text{m}$ よりも大きいときは光硬化性歯科用修復材料の単位体積当たりの略球状無機粒子の表面積が低下し、高い機械的強度を有する硬化体を得る事ができない。更に、形状が略球状でない場合は充填量を目的とする範囲まで上げることが困難となり、高い機械的強度を有する硬化体を得る事ができない。

【0030】球状フィラーBは、上記条件を満足するものであればその材質(成分)は特に限定されないが、非晶質シリカ、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア、シリカ・チタニア・酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物であるのが一般的である。これら無機酸化物としては、高温で焼成する際に緻密な前記無機酸化物を得やすくする等の目的で、少量の周期律表第I族の金属の酸化物を無機酸化物中に存在させた複合酸化物も用いることもできる。球状フィラーBの材質としては、X線造影性を有し、より耐摩耗性に優れた硬化体が得られることから、シリカとジルコニアとを主な構成成分とする複合酸化物が特に好適に用いられる。

【0031】また、球状フィラーBは、その平均粒子径が上記範囲内にあれば、必ずしも単一のフィラーである必要はなく、例えば特公平3-10603号に示されるように、平均粒子径や材質(成分)が異なるフィラーを混合したものであってもよい。

【0032】また、上記無機粒子の粒子径分布は特に限定されないが、粒子径の変動係数が 0.3 以内にあるような単分散性に優れたものである場合に本発明の光硬化性歯科用修復材料の操作性が良好となる。

【0033】球状フィラーBの製造方法は特に限定されないが、工業的には金属アルコキシドの加水分解によって製造するのが一般的である。また、球状フィラーBの表面安定性を保持するために表面のシラノール基を減ずるのが好ましく、そのためには、 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する手段がしばしば好適に採用される。

【0034】本発明で使用される微細フィラーCは、その平均粒子径が $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲である無機微粒子であれば特に限定されない。微細フィラーCの粒子の形状は、特に限定されず略球状、針状、板状、不定形状等任意の形状を取り得る。しかしながら、硬化体の強度や表面滑沢性の点からは、略球状の粒子を用いるのが好適である。また、その材質(成分)も特に限定されず、球状フィラーBと同様の材質のものが制限無く使用できる。

【0035】なお、微細フィラーCは、平均粒子径が上記範囲にある限り必ずしも単一のフィラーからなるものである必要はなく、平均粒子径や材質（成分）の異なる2つあるいはそれ以上の混合フィラーであってもよい。

【0036】一般に好適に使用される微細フィラーCを具体的に例示すると、例えば超微粉末シリカ、超微粉末アルミナ、超微粉末ジルコニア、超微粉末チタニア、非晶質シリカ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、石英、アルミナ等の無機酸化物である。さらに、上記無機酸化物を高温で焼成する際に緻密なものを得やすくする等の目的で、少量の周期律表第I族の金属の酸化物を無機酸化物中に存在させた複合酸化物も用いることができる。

【0037】本発明で使用するフィラー〔III〕は、上記不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCの混合物からなるが、それぞれの配合割合は以下のとおりである。なお、説明を簡略化するため、上記各フィラーの重量をそれぞれ単に（A）、（B）、及び（C）で表す。

【0038】まず、球状フィラーBおよび微細フィラーCの配合割合は、これらの合計量を100重量%としたとき、球形フィラーBが50～99重量%、好ましくは60～90重量%であり、微細フィラーCが50～1重量%、好ましくは40～10重量%である。即ち、球状フィラーBの配合量は $\{(B) / \{(B) + (C)\}}\}$ で表して、0.5～0.99、好ましくは0.6～0.9であり、微細フィラーCの配合量は $\{(C) / \{(B) + (C)\}}\}$ で表して、0.01～0.5、好ましくは0.1～0.4である。

【0039】上記の配合割合において、球状フィラーBが50重量%よりも小さい場合（微細フィラーCが50重量%よりも大きい場合）には、光硬化性歯科用修復材料の重合硬化後の機械的強度が低下する。逆に、球状フィラーBが99重量%よりも大きい場合にも、光硬化性歯科用修復材料の重合硬化後の機械的強度が低下する。

【0040】そして、不定形フィラーAの配合量と球状フィラーBおよび微細フィラーCの合計量との割合は、球状フィラーBおよび微細フィラーCの合計重量に対する不定形フィラーAの重量の比、即ち $\{(A) / \{(B) + (C)\}}\}$ で表して、0.3～3、好ましくは0.4～2.3の範囲である。上記重量比 $\{(A) / \{(B) + (C)\}}\}$ が0.3より小さい場合及び3より大きい場合には、球形フィラーBと微細フィラーCの合計量が上記範囲を満足したとしても高い機械的強度を有する硬化体を得る事が困難となる。

【0041】また、フィラー〔III〕は、重合性単量体への分散性を改良する目的でその表面を疎水化することが好ましい。かかる疎水化処理は特に限定されるものではなく、公知の方法が制限なく採用される。代表的な疎水化処理方法を例示すれば、疎水化剤としてシランカッ

プリング剤、例えばアーマタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等の有機珪素化合物による処理や、チタネート系カップリング剤を用いる方法、粒子表面に前記重合性単量体をグラフト重合させる方法がある。この様な処理は不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCを混合した後に行っても良く、それぞれのフィラーについて予め行っておいても良い。

【0042】本発明の光硬化性歯科用修復材料においては、上記フィラー〔III〕の配合量は重合性単量体100重量部に対して、300～1900重量部、好ましくは500～1200重量部でなければならない。フィラー〔III〕の配合量が300重量部より少ない場合は、充填率が充分でないために高い機械的強度を有する硬化体を得る事が困難となる。また、1900重量部より多い場合は、重合性単量体中に無機充填材が均一に分散し得なくなり、機械的強度が低いものとなる。

【0043】上記フィラー〔III〕においては、その構成成分である不定形フィラーA、球状フィラーB、および微細フィラーCとの分散性が高い方が、得られる硬化体の強度の点から好ましい。このような分散性については、特開平8-12305号公報に記載されているように、フィラー〔III〕における、細孔径0.08 μ m以上の強凝集細孔の容積で評価することが出来る。

【0044】ここで、細孔径及び強凝集細孔の容積は水銀圧入法で測定でき、細孔径は加圧時の細孔容積測定で求められた細孔分布から決定され、各径の強凝集細孔の容積は減圧時のに測定された細孔容積曲線に基づき、減圧時の測定の際と加圧時の測定の際の細孔径のシフトを考慮して求められる値である。

【0045】フィラー〔III〕においては、その細孔径0.08 μ m以上の強凝集細孔の容積が0.1（cc/gーフィラー）以下であるときに、その得られる硬化体の機械的強度が特に高く、この様な分散状態のフィラー〔III〕を用いるのが好適である。この様な分散は、例えばフィラー〔III〕を純水等の媒体中で超高压衝撃型乳化分散機ナノマイザーを用いて60MPaのような高い処理圧で分散させることによって実現することが出来る。

【0046】本発明の光硬化性歯科用修復材料においては、光重合開始剤として前記一般式（1）で示されるビスアシルホスフィンオキサイドを使用することが極めて重要である。該ビスアシルホスフィンオキサイドを使用しない場合には、硬化体の機械的強度や表面滑沢性を損なわずに環境光に対する安定性を高めることが出来ない。

【0047】上記ビスアシルホスフィンオキサイドは前記一般式（1）で示されるものであれば、公知の化合物が何ら制限なく用いられる。ここで、前記一般式（1）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、互いに独

立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は置換もしくは非置換のアリール基であり、 R_6 はアルキル基、アルケニル基、又は置換もしくは非置換のアリール基である。なお、 R_1 乃至 R_6 における上記置換アリール基の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。該置換基がアルキル基又はアルコキシ基である場合には、その炭素数は何れについても1~3であるのが好適である。

【0048】前記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子の各ハロゲン原子が好適に使用される。

【0049】また、前記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 におけるアルキル基、およびアルケニル基は特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状または分岐状のものが好適である。一般に好適に使用される該アルキル基の具体例を提示すると、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基等が挙げられ、該アルケニル基としては、アリル基、3-ペンチル基、3-オクチル基等が挙げられる。

【0050】また、前記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 におけるアルコキシ基、アルキルチオ基は特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を含む基が好適である。一般に好適に使用される該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基等が挙げられ、該アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基等が挙げられる。

【0051】また、前記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 における置換若しくは非置換のアリール基は、特に制限はないが、一般に好適な基を例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられる。

【0052】さらに、前記一般式(1)中、 R_6 におけるアルキル基またはアルケニル基の炭素数も特に限定されないが、一般的には炭素数1~18の直鎖状あるいは分岐状のものが好適である。一般に好適に使用される該アルキル基またはアルケニル基としては前記したものと同様な基が挙げられる。

【0053】さらにまた、前記一般式(1)中、 R_6 における置換若しくは非置換のアリール基は、特に制限はないが、一般に好適な基を例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ジクロロフェニル基等が挙げられる。

【0054】本発明で好適に使用される上記ビスアシルホスフィンオキシサイドを具体的に例示すると、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオ

キシド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシサイド、ビス-(2, 5, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド等が挙げられる。

【0055】当該ビスアシルホスフィンオキシサイドは1種あるいは2種以上を混合して用いても差し支えない。

【0056】該ビスアシルホスフィンオキシサイドの添加量は重合性単量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。添加量が重合性単量体100重量部に対して0.01未満の場合には、重合が十分に進行せず、5重量部よりも多い場合には、硬化体の諸物性、特に耐光性の低下や着色が大きくなるため好ましくない。

【0057】なお、本発明においては、前記ビスアシルホスフィンオキシサイドは、本発明の効果を損なわない範囲で、熱重合用及び/又は他の光重合開始剤と併用する事もできる。但し、他の光重合開始剤と併用する場合には、環境光に対する安定性を損なわないために当該他の光重合開始剤の使用量は重合性単量体100重量部に対して5重量部、好ましくは3重量部以下である必要がある。併用可能な他の重合開始剤に何等制限はないが、好適に使用される他の重合開始剤としては次のようなものが挙げられる。

【0058】即ち、熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシサイド、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス(*p*-フロロオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸トリエタノールアミン塩等のホウ素化合物、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸塩類等が挙げられる。

【0059】また、紫外線または可視光線重合開始剤として、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾ

インアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール類、ベンゾフェノン、4, 4' -ジメチルベンゾフェノン、4-メタクリロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ジアセチル、2, 3-ペンタジオンベンジル、カンファーキノン、9, 10-フェナントラキノン、9, 10-アントラキノンなどの α -ジケトン類、2, 4-ジエトキシチオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、メチルチオキサソソ等のチオキサソソ誘導体が挙げられる。

【0060】上記他の重合開始剤はそれぞれ単独で併用されるだけでなく、必要に応じて複数の種類を組み合わせて併用することもできる。

【0061】さらに本発明の光硬化性歯科用修復材では、前記ビスアシルホスフィンオキサイドをアミン化合物と組み合わせて用いることにより、得られる硬化体の強度を更に高くすることもできる。

【0062】好適に使用可能なアミン化合物を具体的に例示すれば、 n -ブチルアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -オクチルアミン、アニリン等の1級のアミン； N -メチルアニリン、 N -メチル- p -トルイジン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン等の2級アミン；トリエチルアミン、トリブチルアミン、 N , N' -ジメチルアニリン、 N , N' -ジベンジルアニリン、 N , N' -ジメチルアミノエチルメタクリレート、 p -ジメチルアミノ安息香酸、 p -ジメチルアミノ安息香酸アミル、 p -ジメチルアミノ安息香酸エチル、 N , N' -ジメチルアンスラニクアシッドメチルエステル、 p -ジメチルアミノフェネチルアルコール、 N , N' -ジ(2-ヒドロキシエチル)- p -トルイジン、 N , N' -ジメチル- p -トルイジン、 N , N' -ジエチル- p -トルイジン等の第3級アミン類が挙げられる。

【0063】当該アミン化合物は1種あるいは2種以上を混合して用いてもよく、また添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部添加するのがよい。

【0064】また、本発明の光重合性歯科用修復材料には、その効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0065】本発明の光硬化性歯科用修復材は、一般に、前記各必須成分及び必要に応じて各任意成分を所定量とり、これらを混合して真空脱泡し、一旦ペースト状の光硬化性歯科用修復材料とした後、歯牙の形態に成形した後、硬化させて使用される。

【0066】その一般的な成形、硬化方法としては、

(1) 修復すべき歯の窩洞に直接充填し、歯牙の形に形成した後、専用の光照射器にて強力な光を照射して重合硬化させる方法、(2) 口腔外で支台模型上、または金属フレーム上に築盛し、歯牙の形に形成して重合硬化さ

せてから歯科用接着剤等を用いて口腔内に装着して歯の修復を行う方法等が挙げられる。

【0067】本発明の修復材料を硬化させるための光源としては、光重合開始剤であるビスアシルスルフィンオキサイドの光分解に有効な波長、即ち250~500nmの範囲の波長光を放射するものが適当である。好適に用いられる光源用のランプとしては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハイドランプ、高化学蛍光管、キセノンランプ、ハロゲンランプを挙げることができる。照射時間はランプの輝度および照射距離に依存するが、この種の作業の常識となっている照射時間(1秒~10分)で充分であるようにランプの輝度と照射距離は設定すればよい。

【0068】光照射により硬化した硬化体は、そのままでも修復材料として使用可能であるが、加熱を行うと更に機械的強度が増大し、特に歯冠材料として好ましいものとなる。効果的な加熱温度は80~120℃であって、1分以上の加熱時間を行うのが好適である。加熱の時期は光照射により硬化が起きた時点以降であれば、築盛されたペーストが流れて歯冠の形態が崩れることもない。

【0069】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0070】なお、実施例、および比較例で用いた重合性単量体、光重合開始剤、アミン化合物は以下の通りである。

【0071】(a) 重合性単量体

ビスメタクリロイルエトキシフェニルプロパン(以下、D-2、6Eと略す。)

トリエチレングリコールジメタクリレート(以下、3Gと略す。)

1, 6-ビス(メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ)-2, 2-4-トリメチルヘキサン(以下、UDMAと略す。)

(b) 光重合開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(以下、BAPO-1と略す。)

ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルフェニルホスフィンオキサイド(以下、BAPO-2と略す。)

カンファーキノン(以下、CQと略す。)

(c) アミン

p -ジメチルアミノ安息香酸エチル(以下、DMBEと略す。)

N , N' -ジメチル- p -トルイジン(以下、DMPTと略す。)

(d) フィラー

不定形シリカ-ジルコニア、 γ -メタクリロキシプロピ

ルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒子径；3.4 μm 、粒子径10 μm 以上の粒子が1.0重量%（以下、A-1と略す。）

不定形シリカ-ジルコニア、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒子径；3.0 μm 、粒子径10 μm 以上の粒子が4.5重量%（以下、A-2と略す。）

球状シリカ-ジルコニア、平均粒子径；0.52 μm （以下、B-1と略す。）

球状シリカ、平均粒子径；0.62 μm （以下、B-2と略す。）

球状シリカ-チタニア、平均粒子径；0.08 μm （以下、C-1と略す。）

球状シリカ-ジルコニア、平均粒子径；0.06 μm （以下、C-2と略す。）

また、以下の実施例、比較例に示したフィラーの強凝集細孔容積、光硬化性組成物の調製、硬化特性（環境光安定性、硬化深度、表面未重合量、色調変化量）、硬化体の機械的強度（曲げ強度、破壊靱性値）の測定は以下の方法に従った。

【0072】（1）強凝集細孔容積

充分に乾燥させたフィラー約0.2gを計り取り、水銀圧入法細孔分布測定装置（カルロエルバ製、ポロシメーター2000）にて、加圧時及び減圧時の細孔径および細孔分布を測定した。この結果から、特開平8-12305号公報に記載の方法に従って0.08 μm 以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積（以下、単に凝集細孔容積という。）を求めた。

【0073】（2）光硬化性歯科用材料の調製

重合性単量体に対し所定量の光重合開始剤を加え暗所下にて均一に溶解して得た重合性単量体溶液と所定量のフィラーとをメノウ乳鉢に入れ、暗所にて十分に混練して真空脱法してペースト状の均一な硬化性組成物とした。

【0074】（3）環境光安定性

ペースト状の硬化性組成物試料表面が10000ルクスになるように光源と試料との距離を設定した。光源には、15W蛍光灯（松下電器製、商品名バルック）を用い、試料表面の照度は、照度計（東京硝子器械製、デジタルルクスマーター FLX-1330）を用いて測定した。

【0075】作製したペースト状の硬化性組成物を白色練和紙に米粒大に数個採り、試料とした。これらの試料に上記蛍光灯の光を照射しながら、10秒ごとに試料を押しつぶし、試料内部が硬化し始めた時点を操作余裕時間とし、環境光安定性の指標とした。

【0076】（4）硬化深度

調製した光硬化性歯科用材料を直径4mm、深さ10mmの円筒状の孔を有するステンレス製割型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト）を用いて圧接面から

3分間照射した。次いで、割型より重合硬化体を取り出し、未硬化部分をプラスチックスパチュラを用いて削り取り、マイクロメーターを用い重合硬化体の長さを測定し、その長さを硬化深度とした。

【0077】（5）表面未重合量の測定

調製した光硬化性歯科用材料を直径6mm、深さ1.5mmの円筒状の孔を有するポリアセタール製割型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト）を用いて、圧接面から1分間照射した。次いで割型より重合硬化体を取り出し、エタノールにて超音波洗浄を3分間行った。洗浄前後の重量差を測定し、洗浄によって除かれた重量を洗浄前の重量で除した値を表面未重合量とし、%で示した。該値は硬化体を研磨したときの表面滑沢性と相関しており、該値が小さいほど表面滑沢性が良好となる。

【0078】（6）硬化体の機械的強度の測定

上記光硬化性歯科用材料を可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーボックスライト、）を用いて、5分間照射した後、更に加熱重合器（トクヤマ製、TP-1000）にて100℃15分間重合させた。その後37℃水中に24時間浸漬した後に試料片として使用した。

【0079】（6-1）曲げ強度

2×2×25mmの角柱状の試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000D）にて、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ破壊強度を測定した。

【0080】（6-2）破壊靱性値

幅2mm×高さ4mm×長さ20mmの角柱状の試料片を作製し、その高さ方向にカッターで約2mmの亀裂を入れ、片側切り欠き入り3点曲げ試料片を作製する。この試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000D）に装着し、支点間距離16mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ試験を行い、その破壊強度から破壊靱性値を算出した。

【0081】（7）色調変化量の測定

調製した光硬化性歯科用材料を直径7mm、深さ3mmの円筒状の孔を有するポリアセタール製型に填入し、ポリプロピレンフィルムで圧接後、ペーストの色調を色差計（東京電色製、TC-1800MKII）を用いて測定した。その後、可視光線照射器（トクヤマ製、トクソーパワーライト）を用いて圧接面および底面に各30秒間照射し、同様に硬化体の色調を測定した。下式により硬化前後の色調変化量を求めた。

【0082】

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^*$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$$

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

ここで、Lは明度指数、a、bは色質指数、(L_1^* , a_1^* , b_1^*)はペーストの色座標値、(L_2^* , a_2^* , b_2^*)は硬化後の色座標値。

b_2^*)は硬化体の色座標値、 ΔE_{ab}^* は硬化前後の色調変化量であり、 ΔE_{ab}^* の値が大きい程変色の度合いが大きいことを意味する。

【0083】実施例1

B-1 (70g)とC-1 (30g)とを純水中に導入し、超高压衝撃型乳化分散機(特殊機工業製、ナノマイザーNM-LA31)にて処理圧力60MPaで粒子を分散させた。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面処理を行った後に溶媒を留去し乾燥して混合粒子を得た。上記の混合粒子とA-1を重量比 $\{(A-1)/\{(B-1)+(C-1)\}\}$ で1.0の配合割合で乳鉢にとり、混合分散させフィラーを得た。このフィラーの細孔分布を測定した結果、0.08μm以上の細孔径を有する強凝集細孔の容積は0.01cc/gであった。一方、重合性単量体としてD-2、6E (70重量部)、3G (15重量部)および、UD

MA (15重量部)を用い、これに重合開始剤としてBAP0-1 (0.5重量部)を加え暗所下にて溶解し均一溶液を得た。前記単量体溶液(100重量部)にフィラー(670重量部)を加えペースト状の均一な硬化性組成物を得た。この組成物について環境光安定性、硬化深度、表面未重合量、曲げ強度、破壊靱性値および色調変化量を測定した。その結果は、環境光安定性が60秒、硬化深度が4.5mm、表面未重合量が1.6%、曲げ強度が278MPa、破壊靱性値が3.2MPa $m^{1/2}$ 、 ΔE_{ab}^* が5.4であった。

【0084】実施例2

表1に示すように、実施例1と同じ単量体およびフィラー組成を用い、BAP0-1のかわりにBAP0-2を用いて同様な測定を行った。結果を表2に示す。

【0085】

【表1】

実施例No.	フィラー組成						単量体組成／重量部			光重合開始剤		アミン		フィラー
	球状フィラー-B	配合量 1	微細フィラー-C	配合量 2	不定形フィラー-A	配合量 3	D-2, 6E	3G	UDMA		重量部		重量部	重量部
1	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5			670
2	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-2	0.5			670
3	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5	DMPT	0.3	670
4	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5	DMBE	0.5	670
5	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-2	0.5	DMPT	0.3	670
6	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-2	0.5	DMBE	0.5	670
7	B-1	0.7	C-2	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5			670
8	B-2	0.8	C-2	0.2	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5			625
9	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.5			670
比較例1	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	CQ	0.5	DMBE	0.5	670
比較例2	B-1	0.7	C-1	0.3	A-1	1.0	70	15	15	CQ	0.05	DMBE	0.5	670
比較例3	B-1	0.7	C-1	0.3	A-2	1.0	70	15	15	BAP0-1	0.3			670

【0086】但し、表中、配合量1、2、3は以下のとおりである。

【0087】配合量1：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、球状フィラーBの配合量。重量比 $\{(B)/\{(B)+(C)\}\}$

配合量2：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、微細フィラーCの配合量。重量比 $\{(C)/\{(B)+(C)\}\}$

$\{(B)+(C)\}$

配合量3：球状フィラーBと微細フィラーCの合計量に対する、不定形フィラーAの配合量。重量比 $\{(A)/\{(B)+(C)\}\}$

【0088】

【表2】

実施例No.	凝集細孔容積 cc/g	環境光安定性 秒	硬化深度 mm	表面未重合量 %	曲げ強度 MPa	破壊靱性値 MPa $m^{1/2}$	色調変化量 ΔE_{ab}^*
1	0.01	60	4.5	1.6	278	3.2	5.4
2	0.01	60	4.6	1.7	275	3.2	5.4
3	0.01	50	4.7	1.3	286	3.3	5.5
4	0.01	60	4.6	1.2	278	3.2	5.1
5	0.01	50	4.6	1.3	281	3.3	5.4
6	0.01	60	4.5	1.3	273	3.2	5.3
7	0.02	60	4.5	1.6	278	3.2	3.9
8	0.02	60	4.4	1.7	268	3.1	6.2
9	0.11	60	4.4	1.6	261	3.0	5.5
比較例1	0.01	20	5.6	1.6	278	3.2	10.5
比較例2	0.01	60	4.9	4.1	220	2.3	6.4
比較例3	0.01	60	4.4	1.6	185	2.0	5.5

【0089】実施例3～4

実施例1と同じ単量体およびフィラー組成を用い、光重合開始剤BAP0-1に表1に示したアミンを加えて同

様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。実施例5～6

実施例2と同じ単量体およびフィラー組成を用い、光重

合開始剤BAPO-2に表1に示したアミンを加えて同様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。実施例7~8

実施例1と同じ単量体および光重合開始剤を用い、フィラー組成を表1に示したフィラーにかえて同様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。

【0090】実施例9

実施例1でB-1とC-1の混合と分散を容量2リットルのボールミルを用いて2時間行った以外は同様に行った。結果をあわせて表2に示す。

【0091】比較例1~2

実施例1と同じ単量体およびフィラー組成を用い、BAPO-1のかわりに表1に示した光重合開始剤を用いて同様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。

【0092】比較例1は光重合開始剤としてCQを用いた例を示したが、表面未重合量、曲げ強度および破壊靱性値は良好であったものの、実施例と比較して色調変化量は増大し、環境光安定性は低下した。

【0093】比較例2は光重合開始剤としてCQを用い、添加量を減少させた例を示したが、実施例と比較して、環境光の安定性、色調変化量は良好であったもの

の、表面未重合量の増加、曲げ強度および破壊靱性値の低下を招いた。

【0094】比較例3

実施例1と同じ単量体および光重合開始剤を用い、フィラー組成を表1に示したフィラーにかえて同様な測定を行った。結果をあわせて表2に示す。

【0095】比較例3は不定形フィラーAとして平均粒子径；3.0 μ m、粒子径10 μ m以上の粒子が4.5重量%の不定形シリカ-ジルコニアを用いた例を示したが、実施例と比較して、環境光の安定性、表面未重合量および色調変化量は良好であったものの、曲げ強度および破壊靱性値の低下を招いた。

【0096】

【発明の効果】本発明の光硬化性歯科用修復材は、従来修復材の“非常に高い機械的強度、良好な表面滑沢性、および色調変化が少ない”と言う優れた特徴を保持したまま、更に環境光に対する安定性という特徴を有する。

【0097】即ち、本発明は、従来修復材の長所を保ったまま、使用に際しての操作性（作業性）を改良するという効果を奏する。

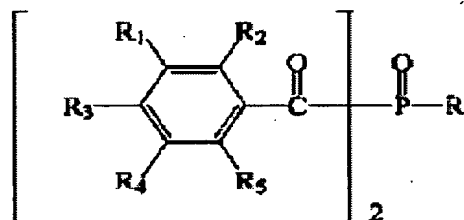
PHOTOCURABLE RESTORATIVE MATERIAL FOR DENTAL USE

Patent number: JP2000053519
Publication date: 2000-02-22
Inventor: HIMENO MASATAKA; KAZAMA HIDEKI
Applicant: TOKUYAMA CORP
Classification:
 - international: A61K6/08; A61K6/00
 - european:
Application number: JP19980222521 19980806
Priority number(s):

Abstract of JP2000053519

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material with improved stability to environmental light while retaining its high mechanical strength and surface luster by including a polymerizable monomer, a specific photopolymerization initiator and a specific filler in specified proportions.

SOLUTION: This photocurable restorative material for dental use is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a polymerizable monomer, (B) 0.01-5 pts.wt. of a photopolymerization initiator consisting of a bisacylphosphine oxide of the formula [R1 to R5 are each H, a halogen, an alkyl(thio), an alkoxy or a (substituted) aryl; R6 is an alkyl, an alkenyl or a (substituted) aryl], and (C) 300-1,900 pts.wt. of a filler comprising (i) amorphous inorganic particles 1-9 μm in average size with the particles $\geq 10 \mu\text{m}$ in size accounting for $\leq 3 \text{ wt.}\%$, (ii) approximately spherical inorganic particles $\geq 0.1 \mu\text{m}$ but $\leq 5 \mu\text{m}$ in average size, and (iii) inorganic microparticles 0.01-0.1 μm in average size in the weight ratios (0.3-3), (0.5-0.99), and (0.01-0.5), based on the total weight of the components (ii) and (iii), respectively.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Partial English translation of Japanese Unexamined Patent
Publication (Kokai) No. 2000-53519

Title: Photocurable Dental Restorative Material

Claims:

1. A photocurable dental restorative material containing 100 parts by weight of a polymerizable monomer [I], 0.01 to 5 parts by weight of a photopolymerization initiator [II], and 300 to 1900 parts by weight of a filler [III], wherein the filler [III] contains:

(A) irregular inorganic particles having an average particle size of 1 to 9 μm and containing not more than 3% by weight of particles having particle sizes of not smaller than 10 μm ;

(B) nearly spherical inorganic particles (B) having an average particle size of larger than 0.1 but not larger than 5 μm ; and

(C) inorganic fine particles having an average particle size of 0.01 to 0.1 μm ;

the blending ratio of said irregular inorganic particles (A), said nearly spherical inorganic particles (B) and said inorganic fine particles (C) are 0.3 to 3, 0.5 to 0.99 and 0.01 to 0.5, respectively, with respect to the total weight of said nearly spherical inorganic particles (B) and said inorganic fine particles (C),

and wherein the photopolymerization initiator [II] is a bisacylphosphinoxide represented by the following general formula (1),

- omitted - (1)

(wherein R1, R2, R3, R4 and R5 are, independently from each other, hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups, alkylthio groups or substituted or unsubstituted aryl groups, the substituent of said substituted aryl group is at least one group selected from the group consisting of a halogen atom, an alkyl group and an alkoxy group, R6 is an alkyl group, an alkenyl group or a substituted or unsubstituted aryl group, and the substituent of said substituted aryl group is at least one group selected from the group consisting of a halogen atom, an alkyl group and an alkoxy group.)

2. A photocurable dental restorative material according to claim 1, wherein the volume of micro pores due to strongly aggregated particles having a porous diameter of not smaller than 0.08 μm in the filler [III] is not larger than 0.1 (cc/g of filler).

[0008] As a photocurable dental composite restorative material placing importance on the mechanical strength rather than on the aesthetic appearance, there has been known the one that uses a filler of a mixture of irregular inorganic particles having a particular particle size, an inorganic spherical filler having a relatively large average particle size, and a fine powdery inorganic filler, the filler being highly densely blended. Concretely speaking, Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 10-130116 (note): USP 5,856,374) teaches a photocurable dental restorative material containing a filler obtained by mixing (B) 50 to 99% by weight of nearly spherical inorganic particles having an average particle size of larger than 0.1 but not larger than 5 μm and (C) 50 to 1% by weight of inorganic fine particles having an average particle size of 0.01 to 0.1 μm , and further mixing (A)

irregular inorganic particles having an average particle size of 1 to 9 μm and containing not more than 3% by weight of particles having particle sizes of not smaller than 10 μm at a weight ratio $[A/(B + C)]$ relative to the total weight of the (B) nearly spherical inorganic particles and the (C) inorganic particles (C) of 0.3 to 3. The cured body of the photocurable dental restorative material (hereinafter simply referred to as "conventional restorative material") exhibits surface glossiness which is slightly inferior to that of the cured body of the photocurable dental restorative material disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 8-12305, but exhibits surface glossiness which is sufficiently practicable for restoring the gum teeth and further exhibits a bending strength and a breaking toughness value which are as very excellent as, for example, 278 MPa and $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

[0009] It was, however, learned that the above conventional restorative material has a problem in that the viscosity of the paste rises while conducting the operation such as filling or banking, making it difficult to continue the operation.

[0010] The problem of operability stems from that a combination of camphor quinone and tertiary amine compounds (reducing agents) such as ethyl dimethylaminobenzoate ester, that is usually used for the traditional restorative as a photopolymerization initiator, starts curing due to dental light for illuminating the oral cavity or due to the indoor lamp such as a fluorescent lamp (light of this kind is hereinafter called "environmental light"). It is considered that this problem can be avoided by decreasing the amount of addition of the photopolymerization initiator or by adding a polymerization inhibitor.

[0011] When the above alleviating method is employed, however, the curing does not take place to a sufficient degree despite

the restorative material is irradiated with light by using a light irradiator (hereinafter, light irradiated for effecting the curing is also called irradiated light) and the strength rather decreases leaving unpolymerized monomer near the surface of the cured body. In particular, when the unpolymerized monomer remains near the surface of the cured body (hereinafter also referred to as amount of unpolymerized surface), the surface of the cured body is unhomogeneously polished when it is polished arousing a new problem of a drop in the surface glossiness.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention] It is an object of the present invention to improve stability of the conventional restorative material against environmental light while maintaining its favorable mechanical strength and surface glossiness.

[0013]

[Means for Solving the Problems] The present inventors have conducted keen study concerning the photopolymerization initiators in an effort to solve the above problems, have discovered the fact that when a particular bisacylphosphinoxide derivative is used instead of the above camphorquinone photopolymerization initiator, the mechanical strength does not almost decrease and, besides, the amount of the unpolymerized surface is suppressed despite the amount of its use is decreased to enhance the stability against the environmental light, and have thus arrived at the present invention.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The photocurable dental restorative material of the present invention contains a

polymerizable monomer, a filler and a photopolymerization initiator. Here, the kind of the filler, blending amount thereof, the blending amount of the photopolymerization initiator are the same as those of the above-mentioned conventional restorative material. That is, the filler is a mixed filler [III] comprising the irregular filler A, the spherical filler B and the fine filler C, which are blended at a particular blending ratio, the blending amounts of the filler [III] and of the photopolymerization initiator being 300 to 1900 parts by weight and 0.01 to 5 parts by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of the polymerizable monomer. Having basically the above composition, the photopolymerizable dental restorative material of the present invention features particularly high mechanical strength after curing and excellent surface glossiness.

[0025] These polymerizable monomers can be used alone but can also be used being mixed together in two or more kinds. The filler [III] used for the photocurable dental restorative material of the present invention comprises irregular inorganic particles (irregular filler A) having an average particle size of 1 to 9 μm and containing not more than 3% by weight of particles having particle sizes of not smaller than 10 μm , a nearly spherical inorganic oxide (spherical filler B) having an average particle size of larger than 0.1 μm but not larger than 5 μm , and fine particles of an inorganic oxide (fine filler C) having an average particle size of 0.01 to 0.1 μm .

[0026] As the amorphous filler A, there can be used any known one without limitation provided it comprises irregular inorganic particles having an average particle size of 1 to 9

μm , preferably, 1.5 to 5 μm and containing particles having a diameter of not smaller than 10 μm in an amount not larger than 3% by weight and, preferably, not larger than 1% by weight. When the average particle size of the irregular filler A lies outside the range of 1 to 9 μm , it becomes difficult to obtain a cured body having a high mechanical strength. When the average particle diameter of the irregular filler A exceeds 9 μm , further, the surface glossiness of the cured body decreases. When the amount of the particles having a particle size of not smaller than 10 μm exceeds 3% by weight, the mechanical strength decreases probably due to that the particles having diameters of not smaller than 10 μm start breaking down. Here, the average particle size stands for an average volumetric particle size (this also holds true for the spherical filler B and the fine filler C).

[0027] There is no particular limitation on the material (component) of the irregular filler A provided the above conditions are satisfied. In particular, there can be used inorganic materials which are insoluble in water without limitation. Concretely speaking, preferred examples include borosilicate glass, soda glass, glass containing a heavy metal (e.g., barium, strontium or zirconium), aluminosilicate, fluoroaluminosilicate, glass ceramics and silica, as well as composite inorganic oxides such as silica/zirconia, silica/titania, silica/alumina, etc.

[0028] The amorphous filler A needs not necessarily be the one of a single kind provided an average particle size thereof lies within the above range, and may be a mixture of two or more fillers having different average particle sizes and materials (components).

[0069] The invention will now be concretely described by way of Examples to which only, however, the invention is in no way limited.

[0070] Described below are the polymerizable monomers, photopolymerization initiators and amine compounds used in Examples and in Comparative Examples.

[0071] (a) Polymerizable monomers.

Bismethacryloylethoxyphenylpropane (hereinafter abbreviated as D-2.6E).

Triethylene glycol dimethacrylate (hereinafter abbreviated as 3G).

1,6-Bis(methacryloxyethylcarbonylamino)-2,2,4-trimethylhexane (hereinafter abbreviated as UDMA).

(b) Photopolymerization initiator.

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (hereinafter abbreviated as BAPO-1).

Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylphenylphosphine oxide (hereinafter abbreviated as BAPO-2).

Camphorquinone (hereinafter abbreviated as CQ).

(c) Amines.

Ethyl p-dimethylaminobenzoate (hereinafter abbreviated as DMBE).

N,N'-Dimethyl-p-toluidine (hereinafter abbreviated as DMPT).

(d) Fillers.

Irregular silica/zirconia of which the surface is treated by, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, average particle size; 3.4 μm , containing 1.0% by weight of particles having particle sizes of not smaller than 10 μm (hereinafter

abbreviated as A-1).

Irregular silica/zirconia of which the surface is treated by, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, average particle size; 3.0 μm , containing 4.5% by weight of particles having particle sizes of not smaller than 10 μm (hereinafter abbreviated as A-2).

Spherical silica/zirconia, average particle size; 0.52 μm (hereinafter abbreviated as B-1).

Spherical silica, average particle size; 0.62 μm (hereinafter abbreviated as B-2).

Spherical silica/titania, average particle size; 0.08 μm (hereinafter abbreviated as C-1).

Spherical silica/zirconia, average particle size; 0.06 μm (hereinafter abbreviated as C-2).

In the following Examples and Comparative Examples, the volumes of micro pores due to strongly aggregated particles of the fillers, preparation of the photocurable compositions, and measurement of curing properties (stability against the environmental light, depth of curing, amount of the unpolymerized surface, amount of change in the color tone) and mechanical strengths (bending strengths, breaking toughness values) of the cured bodies were taken in compliance with the methods described below.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.